

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-120013

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)4月21日

A 61 K 7/13
C 09 B 67/42A 7038-4C
7306-4H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全30頁)

⑭ 発明の名称 角質繊維染色剤組成物

⑰ 特 願 平2-412660

⑱ 出 願 平2(1990)12月21日

優先権主張 ⑳ 平2(1990)2月8日㉑ 日本(JP)㉒ 特願 平2-28829

⑳ 発 明 者 田 村 正 栃木県芳賀郡市貝町大字赤羽2606 花王株式会社生物科学
研究所内㉑ 発 明 者 清 峰 章 栃木県芳賀郡市貝町大字赤羽2606 花王株式会社生物科学
研究所内㉒ 発 明 者 田 中 道 雄 栃木県芳賀郡市貝町大字赤羽2606 花王株式会社生物科学
研究所内

㉓ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

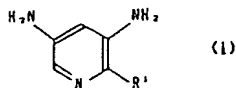
㉔ 代 理 人 弁理士 有 賀 三 幸 外2名

最終頁に続く

⑮ 【要約】

【構成】顕色物質及びカップリング物質よりなる染色剤
組成物において、カップリング物質として次の一般式(1)

【化1】



〔式中、R¹はアルコキシ基又は基(OC(CH₂)_n)R²(ここで、

$$\begin{array}{c} R^2 \\ | \\ R^3 \end{array}$$

R²及びR³は同一又は異なって、水素原子又はヒドロキ
シアルキル基を、R⁴はヒドロキシ基、アルコキシ基又
はヒドロキシアルキル基を、nは1～4の数を示す)
を示す〕

で表わされる3, 5-ジアミノピリジン誘導体又はその
塩を含有する角質繊維染色剤組成物。

【効果】この組成物を用いて毛髪等の角質繊維を染色す
れば、良好な染色性、耐光性、耐変褪色性、耐洗浄性及び耐
摩擦性を有する高彩度の青色系色調を得ることができる。

【書類名】 明細書

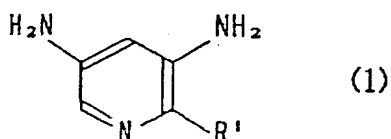
【発明の名称】 角質繊維染色剤組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】

顕色物質及びカップリング物質よりなる染色剤組成物において、カップリング物質として次の一般式(1)

【化1】



〔式中、 R^1 はアルコキシ基又は基 $\begin{array}{c} R^2 \\ | \\ OCH_2C \\ | \\ R^3 \end{array} - R^1$ (ここで、 R^2 及び R^3 は同一又は異なって、水素原子又はヒドロキシアルキル基を、 R^1 はヒドロキシ基、アルコキシ基又はヒドロキシアルキル基を、 n は1～4の数を示す)を示す〕

で表わされる3, 5-ジアミノピリジン誘導体又はその塩を含有することを特徴とする角質繊維染色剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は染色剤組成物に関し、更に詳細には毛髪等の角質繊維を高彩度に染色することができる角質繊維染色剤組成物に関する。

【0002】

【従来技術】

毛髪等の角質繊維の染色には、従来、顕色物質とカップリング物質を組み合わせ用いる、いわゆる酸化染色剤が広く使用されている。この酸化染色剤は顕色物質とカップリング物質との酸化カップリングによって生じる、いわゆる酸化色素が毛髪等を強く染色することを利用したものである。

従来、この顕色物質としては、一般にp-フェニレンジアミン誘導体、p-アミノフェノール誘導体、ジアミノピリジン誘導体、4-アミノピラゾロン誘導体、複素環状ヒドラゾン等が、またカップリング物質としては、 α -ナフトール、o-クレゾール、m-クレゾール、2, 6-ジメチルフェノール、2, 5-ジメチルフェノール、3, 4-ジメチルフェノール、3, 5-ジメチルフェノール、ベンズカテキン、ピロガロール、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 7-ジヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2-メチルフェノール、ヒドロキノン、2, 4-ジアミノアニソール、m-トルイレンジアミン、o-アミノフェノール、レゾルシン、レゾルシンモノメチルエーテル、m-フェニレンジアミン、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-フェニル-3-アミノ-5-ピラゾロン、1-フェニル-3, 5-ジケト-ピラゾリジン、1-メチル-7-ジメチルアミノ-4-ヒドロキシキノロン-2, 1-アミノ-3-アセチルアセトアミノ-4-ニトロベンゾール、1-アミノ-3-シアナセチルアミノ-4-ニトロベンゾール、m-アミノフェノール、4-クロロレゾルシン、2-メチルレゾルシン、2, 4-ジアミノフェノキシエタノール、2, 6-ジアミノピリジン、3, 5-ジアミノトリフロロメチルベンゼン、2, 4-ジアミノフロロベンゼン、3, 5-ジアミノフロロベンゼン、2, 4-ジアミノ-6-ヒドロキシピリミジン、2, 4, 6-トリアミノピリミジン、2-アミノ-4, 6-ジヒドロキシピリミジン、4-アミノ-2, 6-ジヒドロキシピリミジン、4, 6-ジアミノ-2-ヒドロキシピリミジン、p-ニトロ-o-フェニレンジアミン、2-アミノ-5-ニトロフェノール、p-ニトロ-m-フェニレンジアミン、o-ニトロ-p-フェニレンジアミン、2-アミノ-4-ニトロフェノール等が使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の酸化染色剤は、彩度、染着力及び堅ろう性において十分に満足できるものではなかった。そして、かかる諸性質はカップリング物質の特性によって大きく左右されることから、カップリング物質として優れた性質を有する物質を見出すことは、優れた酸化染色剤を得る上で極めて重要である。

従来の酸化染色剤のうち青色系については、*m*-フェニレンジアミン、2, 6-ジアミノピリジンカップリング物質として使用したものが高彩度の色調を付与できるものとして知られているが、やはり染色後の変褪色やシャンプーによる色落ちが著しく、より堅ろう性の高い、高彩度の青色系色調を付与できる角質繊維染色剤組成物の提供が要望されている。

【0004】

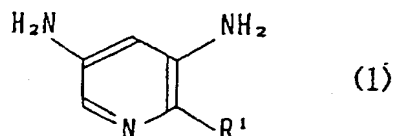
【課題を解決するための手段】

かかる実情において、本発明者らは、多くの化合物を合成し、そのカップリング物質としての特性を検討していたところ、特定の3, 5-ジアミノピリジン誘導体又はその塩が優れた上記特性を有することを見出し、本発明を完成した。

【0005】

すなわち、本発明は、顕色物質及びカップリング物質よりなる染色剤組成物において、カップリング物質として次の一般式(1)

【化2】



$$\begin{array}{c} R^2 \\ | \\ \text{---} R^4 \\ | \\ R^3 \end{array}$$

〔式中、 R^1 はアルコキシ基又は基 $\{OCH_2C\}_nR^4$ （ここで、 R^2 及び R^3 は同一又は異なって、水素原子又はヒドロキシアルキル基を、 R^4 はヒドロキシ基、アルコキシ基又はヒドロキシアルキル基を、 n は1～4の数を示す）を示す〕

で表わされる3, 5-ジアミノピリジン誘導体又はその塩を含有することを特徴とする角質繊維染色剤組成物を提供するものである。

【0006】

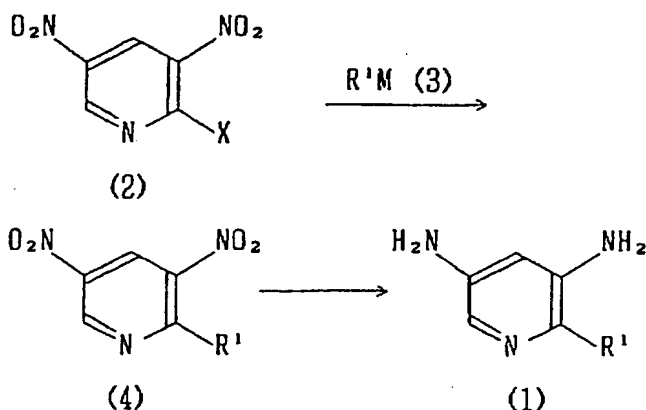
本発明においてカップリング物質として使用される3, 5-ジアミノピリジン誘導体(1)を示す、一般式(1)中 R^1 及び R^4 で示されるアルコキシ基としては炭素数1～15のアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピルオ

キシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、*t*-ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等が挙げられる。 R^2 、 R^3 及び R^4 で示されるヒドロキシアルキル基としては、炭素数1~15のヒドロキシアルキル基、例えばヒドロキシメチル基、 β -ヒドロキシエチル基、 γ -ヒドロキシプロピル基、2, 3-ジヒドロキシプロピル基等が挙げられる。

【0007】

3, 5-ジアミノピリジン誘導体(1)は、例えば次の反応式に従って製造される。

【化3】



〔式中、Xはハロゲン原子を示し、Mはアルカリ金属原子を示し、 R^1 は前記と同じ意味を有する。〕

すなわち、2-ハロゲノ-3, 5-ジニトロピリジン(2)に金属アルコキシド類(3)を反応させて化合物(4)となし、次いでこれを還元することにより3, 5-ジアミノピリジン誘導体(1)が製造される。

原料である2-ハロゲノ-3, 5-ジニトロピリジン(2)としては、例えば2-クロロ-3, 5-ジニトロピリジンが挙げられる。また、金属アルコキシド類(3)としては、水素化ナトリウムや金属ナトリウムとアルコール類より調製されるナトリウムアルコキシド類が挙げられる。

化合物(2)と化合物(3)との反応は、例えばアルコール類等の溶媒中、 -5°C

～室温で5分～5時間程度攪拌すればよい。得られた化合物(4)の還元は、通常
のニトロ基の還元手段、例えばパラジウム炭素等の触媒を用いた接触還元により
行われる。

【0008】

斯くして得られる3, 5-ジアミノピリジン誘導体(1)は、製剤化の取り扱い
性向上のため、塩の形で使用することができる。このような塩としては、例えば
塩酸、硫酸、リン酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、クエン酸等の無機酸又は有機
酸との塩が好ましい。

【0009】

本発明において、顕色物質としては、通常酸化染色剤に一般に使用されている
ものを使用することができ、例えば、p-フェニレンジアミン、トルエン-2,
5-ジアミン、N-フェニル-p-フェニレンジアミン、p-アミノフェノール
、メトキシ-p-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノピリジン、p-メチル
アミノフェノール、テトラアミノピリミジン、2, 4-ジアミノフェノール、オ
ルトアミノフェノール、オルトクロル-p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジ
アミノジフェニルアミン等が挙げられる。中でも、p-フェニレンジアミン、ト
ルエン-2, 5-ジアミン、N-フェニル-p-フェニレンジアミン、メトキシ
-p-フェニレンジアミン、オルトクロル-p-フェニレンジアミン等が特に好
ましい。

【0010】

本発明の染色剤組成物への顕色物質と3, 5-ジアミノピリジン誘導体又はそ
の塩(1)との配合割合は、一方が他方に比べ過剰となっても差し支えないが、モ
ル比で1:0.5～1:2程度であることが好ましい。また顕色物質及びカップリ
ング物質は、共に単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。

【0011】

また、本発明の染色剤組成物には、所望の色調を得るため必要であれば、公知
のカップリング物質、直染性染料等を配合することができる。

【0012】

本発明染色剤組成物は、空気中の酸素によっても酸化カップリングを生起し、

毛髪等を染色するが、化学的酸化剤を添加することにより酸化カップリングを生起させるのがより好ましい。特に好ましい酸化剤としては、過酸化水素；過酸化水素が尿素、メラミン又は硼酸ナトリウムに付加した生成物；このような過酸化水素付加物と過酸化カリウム二硫酸との混合物等が挙げられる。

【0013】

本発明の染色剤組成物は通常、クリーム、エマルジョン、ゲル、溶液等の剤型で提供されるのが好ましい。このような剤型とするには、前記顕色物質及びカップリング物質に、通常化粧品分野において用いられる湿潤剤（乳化剤）、可溶化剤、増粘剤、安定化剤、感触向上剤、整髪基剤、香料等を添加し、常法に従って製造すればよい。ここで用いられる湿潤剤（乳化剤）としては、例えばアルキルベンゼンスルホネート、脂肪アルコールサルフェート、アルキルスルホネート、脂肪酸アルカノールアミド、エチレンオキシドと脂肪アルコールとの付加生成物等が挙げられる。また増粘剤としては、例えばメチルセルロース、デンプン、高級脂肪アルコール、パラフィン油、脂肪酸等が挙げられ、安定化剤としては、例えば亜硫酸塩等の還元剤、ヒドロキノン誘導体、キレート剤等が挙げられ、感触向上剤、整髪基剤としては、例えばシリコーン、高級アルコール、各種非イオン界面活性剤等の油剤、各種のカチオンポリマー等が挙げられる。

【0014】

これらの剤型における顕色物質とカップリング物質の配合量は、合計で0.001～10重量%（以下単に%で示す）、特に0.01～5%が好ましい。湿潤剤（乳化剤）は通常0.5～30%、増粘剤は0.1～25%配合されるのが好ましい。

【0015】

本発明染色剤組成物を用いて角質繊維の染色を実施するには、例えば本発明染色剤組成物に酸化剤を添加して酸化カップリングを行って染色液を調製し、この染色液を角質繊維に適用し、5～50分、好ましくは25～35分前後の作用時間において角質繊維を洗浄した後、乾燥することにより行われる。ここで染色液の適用は15～40℃で行われる。

【0016】

【発明の効果】

叙上の如く、顕色物質とカップリング物質からなる角質繊維染色剤組成物において、カップリング物質として3, 5-ジアミノピリジン誘導体又はその塩(1)を用いると、良好な染色性、耐光性、耐変褪色性、耐洗浄性及び耐摩擦性を有する高彩度の青色系色調を得ることができる。

【0017】

【実施例】

次に合成例及び実施例を挙げて更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0018】

合成例1

(1) 2-ヒドロキシ-3-(3, 5-ジニトロ-2-ピリジルオキシ)プロパノールの合成:

窒素雰囲気下、トルエン150ml に水素化ナトリウム3.3g (60% in oil, 82.5mmol) をヘキサン洗浄したものを分散させた。メカニカルスターラーで攪拌しながらグリセロール7.5gを滴下するとナトリウムアルコラートが沈殿した。滴下後、更に30分間攪拌し、トルエンをデカンテーションで除いた。これにグリセロール150ml を加え、15分間攪拌した後、氷浴冷却下に2-クロロ-3, 5-ジニトロピリジン15g(73.7mmol) を少しずつ加えた。氷浴で1時間、室温で1時間攪拌後、飽和塩化アンモニウム水35mlを加え、酢酸エチルで抽出、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、カラムクロマト(メルク社シリカゲル60、溶出溶媒酢酸エチル-ヘキサン(1:1)~(2:1))で精製し、標題化合物の粗精製黄色固体を19g(73.2mmol) 得た(粗収率99%)。得られた化合物はエタノール-エーテル-ヘキサン混合溶媒で更に精製できる。

融点 65~67°C

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ ppm:

3.47(2H, t, $J=5.6\text{Hz}$), 3.8-3.9(1H, m), 4.51(1H, dd, $J=10.9\text{Hz}$, 5.8Hz), 4.63(1H, dd, $J=10.9\text{Hz}$, 4.1Hz), 4.74(1H, t, $J=5.6\text{Hz}$), 5.07(1H, d, $J=5.1\text{Hz}$), 9.13(1H, d, $J=2.0\text{Hz}$), 9.35(1H, d, $J=2.0\text{Hz}$)

IR (KBr) νcm^{-1} : 3400, 3088, 2938, 1617, 1518, 1341

元素分析 ($C_8 H_9 N_3 O_7$ として)

計算値: C;37.07%, H;3.50%, N;16.21%

実測値: C;37.03%, H;3.42%, N;16.26%

(2) 3-(3,5-ジアミノ-2-ピリジルオキシ)-2-ヒドロキシプロパノール・2塩酸塩の合成:

2-ヒドロキシ-3-(3,5-ジニトロ-2-ピリジルオキシ)プロパノール4.6g(17.7mmol)、窒素ガスにより脱気したエタノール300ml、5%パラジウム炭素250mgをオートクレーブに仕込み、水素圧20気圧で2日間攪拌した。セライトを通してろ過することにより触媒を除き、溶媒を減圧留去した後、カラムクロマト(メルク社シリカゲル60、溶出溶媒酢酸エチル-メタノール(5:1))で精製し、留出液を活性炭処理した。次いで、塩化水素ガスを通じることにより塩酸塩を沈澱させろ取し、エーテルで洗浄した。これを室温でメタノールに溶解させ、ろ過の後、テトラヒドロフラン(もしくはエーテル)を加えて再結晶させた。ろ過、乾燥により標題化合物の淡緑色固体を2.0g(7.4mmol)得た。収率42%。

融点 168.6 ~ 168.9 °C (decomp.)

1H -NMR (200MHz, $DMSO-d_6$) δ ppm:

3.46(2H, d, $J=5.8$ Hz), 3.72-3.88(1H, m), 4.08(1H, dd, $J=10.8$ Hz, 6.4Hz), 4.27(1H, dd, $J=10.8$ Hz, 4.0Hz), 5.2-7.5(6H, s(br.)), 6.90(1H, s), 7.36(1H, s)

IR (KBr) ν cm^{-1} : 3460, 3274, 2920, 1572, 1290

元素分析 ($C_8 H_{15} N_3 O_3 Cl_2$ として)

計算値: C;35.31%, H;5.56%, N;15.44%, Cl;26.06%

実測値: C;35.13%, H;5.54%, N;15.21%, Cl;25.62%

【0019】

合成例2

(1) 2-(2-メトキシエトキシ)-3,5-ジニトロピリジンの合成:

エチレングリコールモノメチルエーテル70mlに、氷冷下、金属ナトリウム3.22g(140mmol)を加え、水素発生のおさまるまで攪拌した。次に、この溶液に2-クロロ-3,5-ジニトロピリジン25.0g(123mmol)のエチレングリコール30ml

溶液を氷冷下、5分間で滴下し、更に30分間攪拌した。これを飽和塩化アンモニウム水溶液500mlに注ぎ、クロロホルム400mlで抽出した。有機層は飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下、溶媒留去し、黄色結晶を得た。これをエタノールより再結晶し標題化合物の淡黄色プリズム晶を24.5g (101 mmol) 得た。収率82%。

• 融点 45.5~46.5℃

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, DMSO- d_6) δ ppm :

3.34(3H, s), 3.73(2H, t, $J=4.5\text{Hz}$), 4.71(2H, t, $J=4.5\text{Hz}$), 9.13(1H, d, $J=2.3\text{Hz}$), 9.34(1H, d, $J=2.3\text{Hz}$)

IR (KBr) $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3084, 2900, 1346

元素分析 ($\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_6$ として)

計算値 : C;39.51%, H;3.73%, N;17.28%

実測値 : C;39.44%, H;3.64%, N;17.42%

(2) 3, 5-ジアミノ-2-(2-メトキシエトキシ)ピリジン・2塩酸塩の合成 :

合成例1(2)と同様にして標題化合物を得た。収率60%。(メルク社シリカゲル60を用いて、酢酸エチル-メタノール(20:1)によりカラム精製)

融点 158.5~159.6℃

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, DMSO- d_6) δ ppm :

3.31(3H, s), 3.69(2H, t, $J=4.5\text{Hz}$), 4.40(2H, t, $J=4.5\text{Hz}$), 4.82(6H, s(br.)), 7.04(1H, s(br.)), 7.46(1H, s(br.))

IR (KBr) $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3388, 3296, 3180, 2840, 2570

元素分析 ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ として)

計算値 : C;37.52%, H;5.90%, N;16.41%, Cl;27.68%

実測値 : C;37.35%, H;5.73%, N;16.34%, Cl;27.87%

【0020】

合成例3

合成例2(1)及び合成例1(2)と同様にして下記の化合物を得た。

(1) 2-(2-エトキシエトキシ)-3, 5-ジニトロピリジン

収率89%。(メルク社シリカゲル60を用いて、クロロホルム-ヘキサン (1 : 1) によりカラム精製)

黄色油状物

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) δ ppm ;

1.22(3H, t, $J=7.0\text{Hz}$), 3.61(2H, q, $J=7.0\text{Hz}$), 3.85-3.90(2H, m), 4.77-4.81 (2H, m), 9.05(1H, d, $J=2.6\text{Hz}$), 9.26(1H, d, $J=2.6\text{Hz}$)

IR (film) νcm^{-1} : 3096, 2980, 1608, 1524, 1338

元素分析 ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_6$ として)

計算値 : C;42.03%, H;4.31%, N;16.34%

実測値 : C;41.77%, H;4.24%, N;16.40%

(2) 3, 5-ジアミノ-2-(2-エトキシエトキシ)ピリジン・2塩酸塩

収率61%。(メルク社シリカゲル60を用いて、酢酸エチルによりカラム精製)

融点 143.2 ~ 144.8 $^{\circ}\text{C}$ (分解)

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ ppm ;

1.11(3H, t, $J=7.0\text{Hz}$), 3.49(2H, q, $J=7.0\text{Hz}$), 3.71(2H, t, $J=4.8\text{Hz}$), 4.38 (2H, t, $J=4.8\text{Hz}$), 3.9-5.2(6H, s(br.)), 6.95(1H, s), 7.39(1H, s)

IR (KBr) νcm^{-1} : 3392, 3164, 2784, 2568, 1576

元素分析 ($\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ として)

計算値 : C;40.01%, H;6.34%, N;15.55%, Cl;26.25%

実測値 : C;39.99%, H;6.28%, N;15.20%, Cl;25.73%

【0021】

合成例 4

合成例 2 (1) 及び合成例 1 (2) と同様にして下記の化合物を得た。

(1) 3-オキサー-5-(3, 5-ジニトロ-2-ピリジルオキシ)ペンタノール

収率75%。(メルク社シリカゲル60を用いて、酢酸エチル-ヘキサン (2 : 1) によりカラム精製)

黄色油状物

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) δ ppm ;

2.21(3H, t, J=6.0Hz), 3.67-3.75(4H, m), 3.94-3.98(2H, m), 4.79-4.84
(2H, m), 9.07(1H, d, J=2.5Hz), 9.26(1H, d, J=2.5Hz)

I R (f i l m) ν cm⁻¹ ; 3588, 2928, 1610, 1538, 1338

元素分析 (C₉ H₁₁ N₃ O₇ として)

計算値 : C;39.57%, H;4.06%, N;15.38%

実測値 : C;39.09%, H;4.03%, N;15.34%

(2) 3-オキサー5-(3, 5-ジアミノ-2-ピリジルオキシ) ペンタノール
・2塩酸塩

収率55%。(メルク社シリカゲル60を用いて、酢酸エチル~酢酸エチルーメタ
ノール (10 : 1) によりカラム精製)

融点 157.3 ~157.4 °C (分解)

¹ H-NMR (200MHz, DMSO-d₆) δ ppm :

3.49(4H, s(br.)), 3.75(2H, t, J=4.6Hz), 4.38(2H, t, J=4.6Hz), 6.97(1H,
d, J=2.0Hz), 7.41(1H, d, J=2.0Hz)

I R (K B r) ν cm⁻¹ ; 3388, 3284, 3172, 2832, 1574

元素分析 (C₉ H₁₇ N₃ O₃ Cl₂ として)

計算値 : C;37.78%, H;5.99%, N;14.68%, Cl;24.78%

実測値 : C;37.49%, H;5.92%, N;14.37%, Cl;24.53%

【0022】

合成例5

合成例2(1) 及び合成例1(2) と同様にして下記の化合物を得た。

(1) 2-(3, 6-ジオキサヘプチルオキシ)-3, 5-ジニトロピリジン

収率70%。(メルク社シリカゲル60を用いて、クロロホルム~ヘキサン (1 :
1) によりカラム精製)

黄色油状物

¹ H-NMR (200MHz, CDCl₃) δ ppm :

3.38(3H, s), 3.54-3.58(2H, m), 3.72-3.76(2H, m), 3.93-3.98(2H, m),
4.78-4.83(2H, m), 9.06(1H, d, J=2.6Hz), 9.25(1H, d, J=2.6Hz)

I R (f i l m) ν cm⁻¹ ; 3092, 2888, 1612, 1542, 1340

元素分析 ($C_{10}H_{13}N_3O_7$ として)

計算値: C;41.82%, H;4.56%, N;14.63%

実測値: C;41.51%, H;4.45%, N;14.63%

(2) 3, 5-ジアミノ-2-(3, 6-ジオキサヘプチルオキシ)ピリジン・2塩酸塩

収率48%。(メルク社シリカゲル60を用いて、酢酸エチル-メタノール (20:1) によりカラム精製)

融点 138.2 ~ 139.6 °C (分解)

1H -NMR (200MHz, $DMSO-d_6$) δ ppm:

3.24(3H, s), 3.44(2H, t, $J=4.7$ Hz), 3.58(2H, t, $J=4.7$ Hz), 3.75(2H, t, $J=4.5$ Hz), 4.38(2H, t, $J=4.5$ Hz), 6.96(1H, d, $J=2.2$ Hz), 4.5-6.0(6H, s(br.)), 7.40(1H, d, $J=2.2$ Hz)

IR (KBr) ν cm^{-1} : 3388, 3164, 2732, 2584, 1572

元素分析 ($C_{10}H_{19}N_3O_3Cl_2$ として)

計算値: C;40.01%, H;6.38%, N;14.00%, Cl;23.62%

実測値: C;39.26%, H;6.23%, N;13.70%, Cl;21.65%

【0023】

合成例 6

合成例 2 (1) 及び合成例 1 (2) と同様にして下記の化合物を得た。

(1) 2-(2-ブトキシエトキシ)-3, 5-ジニトロピリジン

収率76%。(メルク社シリカゲル60を用いて、酢酸エチル-ヘキサン (8:1) によりカラム精製)

黄色油状物

1H -NMR (200MHz, $CDCl_3$) δ ppm:

0.91(3H, t, $J=7.3$ Hz), 1.27-1.45(2H, m), 1.50-1.64(2H, m), 3.55(2H, t, $J=6.5$ Hz), 3.86(2H, t, $J=4.7$ Hz), 4.79(2H, t, $J=4.7$ Hz), 9.05(1H, d, $J=2.5$ Hz), 9.26(1H, d, $J=2.5$ Hz)

IR (film) ν cm^{-1} : 1611, 1545, 1341

元素分析 ($C_{11}H_{15}N_3O_6$ として)

計算値： C;46.32%, H;5.30%, N;14.73%

実測値： C;46.21%, H;5.23%, N;14.71%

(2) 3, 5-ジアミノ-2-(2-ブトキシエトキシ)ピリジン・2塩酸塩

収率45%。(メルク社シリカゲル60を用いて、酢酸エチルーヘキサン(2:1)～酢酸エチルによりカラム精製)

融点 139.5～143℃

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ ppm;

0.87(3H, t, $J=7.2\text{Hz}$), 1.21-1.55(4H, m), 3.44(2H, t, $J=6.4\text{Hz}$), 3.71(2H, t, $J=4.8\text{Hz}$), 4.40(2H, t, $J=4.8\text{Hz}$), 7.08(1H, d, $J=2.4\text{Hz}$), 7.49(1H, d, $J=2.4\text{Hz}$)

IR (KBr) $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3308, 2912, 1566

元素分析 ($\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ として)

計算値： C;44.30%, H;7.10%, N;14.09%, Cl;23.78%

実測値： C;44.22%, H;7.15%, N;14.09%, Cl;23.34%

【0024】

合成例7

合成例2(1)及び合成例1(2)と同様にして下記の化合物を得た。

(1) 3, 6, 9-トリオキサ-11-(3, 5-ジニトロ-2-ピリジルオキシ)ウンデカノール

収率66%。(メルク社シリカゲル60を用いて、酢酸エチルーヘキサン(2:1)によりカラム精製)

黄色油状物

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) δ ppm;

2.48-2.64(1H, t(br.)), 3.57-3.78(12H, m), 3.93-3.97(2H, m), 4.78-4.83(2H, m), 9.06(1H, d, $J=2.6\text{Hz}$), 9.26(1H, d, $J=2.6\text{Hz}$)

IR (film) $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3468, 2880, 1738, 1610, 1548, 1342

元素分析 ($\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3$ として)

計算値： C;43.22%, H;5.30%, N;11.63%

実測値： C;42.73%, H;5.26%, N;11.52%

(2) 3, 6, 9-トリオキサ-11-(3, 5-ジアミノ-2-ピリジルオキシ)ウンデカノール・2塩酸塩

収率41%。(メルク社シリカゲル60を用いて、酢酸エチル-メタノール (10:1) によりカラム精製)

融点 135.3 ~ 135.7 °C (分解)

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ ppm:

3.38-3.61(12H, m), 3.77(2H, t, $J=4.9\text{Hz}$), 4.40(2H, t, $J=4.8\text{Hz}$), 7.01(1H, d, $J=2.4\text{Hz}$), 7.43(1H, d, $J=2.4\text{Hz}$)

IR (KBr) νcm^{-1} : 3448, 3364, 3168, 2820, 1576

元素分析 ($\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}_3\text{Cl}_2$ として)

計算値: C; 41.72%, H; 6.73%, N; 11.22%, Cl; 18.95%

実測値: C; 41.40%, H; 6.62%, N; 11.12%, Cl; 18.84%

【0025】

合成例 8

合成例 2 (1) 及び合成例 1 (2) と同様にして下記の化合物を得た。

(1) 2, 2-ビスヒドロキシメチル-3-(3, 5-ジニトロ-2-ピリジルオキシ)プロパノール

窒素雰囲気下、ジメチルホルムアミド (モレキュラーシーブス 4A により予備乾燥したもの) 200ml に水素化ナトリウム 0.6g (60% in oil, 14.7mmol) を分散させた。メカニカルスターラーで攪拌しながらペンタエリスリトール 2g を少しずつ加えた後、30分間攪拌を続けた。2-クロロ-3, 5-ジニトロピリジン 2g (9.8mmol) を少しずつ加えた後、室温で30分間、その後80°Cで2時間反応させた。

室温に放冷後、ジメチルホルムアミドを減圧留去 (真空ポンプ減圧下80°C) し、飽和塩化アンモニウム水溶液 6ml を加えた。酢酸エチルで抽出、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、カラムクロマト (メルク社シリカゲル60、溶出溶媒酢酸エチル-ヘキサン (1:1) ~ 酢酸エチル) で精製して、標題化合物の橙色オイル 1.2g (4.0mmol) を得た。収率39%。

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ ppm:

3.48(6H, d, J=5.2Hz), 4.48(3H, s and 2H, t, J=5.2Hz), 9.12(1H, d, J=2.5Hz), 9.36(1H, d, J=2.5Hz)

I R (f i l m) ν cm⁻¹: 3400, 1614, 1540, 1344

元素分析 (C₁₀H₁₃O₅N₃O₈ として)

計算値: C;39.61%, H;4.32%, N;13.86%

実測値: C;39.42%, H;4.46%, N;13.35%

(2) 2, 2-ビスヒドロキシメチルー3-(3, 5-ジアミノ-2-ピリジルオキシ)プロパノール・2塩酸塩

収率49%。(メルク社シリカゲル60を用いて、酢酸エチルーメタノール(4:1)によりカラム精製)

融点 175.1 ~178.0 °C (分解)

¹H-NMR (200MHz, DMSO-d₆) δ ppm:

3.48(6H, s), 4.13(2H, s), 4.4-5.5(6H, s(br.)), 6.93(1H, d, J=2.3Hz), 7.38(1H, d, J=2.3Hz)

I R (K B r) ν cm⁻¹: 3408, 3288, 3172, 2888, 1596, 1580, 1290, 1008, 990

元素分析 (C₁₀H₁₉N₃O₄Cl₂ として)

計算値: C;37.99%, H;6.06%, N;13.29%, Cl;22.43%

実測値: C;38.00%, H;6.10%, N;12.94%, Cl;19.65%

【0026】

実施例1

| ベース組成: | (%) |
|---|-----|
| オレイン酸 | 10 |
| オレイン酸ジエタノールアミド | 8 |
| オレイルアルコール | 2 |
| ポリオキシエチレンオクチルドデシルエーテル (平均E.O.20モル付加) | 10 |
| エタノール | 15 |
| プロピレングリコール | 10 |

| | |
|-----------|-----|
| 塩化アンモニウム | 3 |
| 25% アンモニア | 7 |
| 水 | 35 |
| 合計 | 100 |

上記組成からなるベース100g中に、表1に示す顕色物質0.01モル及びカップリング物質0.01モルを混入した。次いで組成物のpHをアンモニアにて9.5に調整することにより、本発明染色剤組成物を製造した。

【0027】

本発明染色剤組成物100gに対し、等重量の6%過酸化水素水溶液を加えて染色液を調製した。この染色液を白髪混じりの人毛に塗布し、30℃で30分間放置した。次いで毛髪を通常のシャンプーで洗浄し、乾燥した。得られた染色毛の色調、耐変褪色性及び耐シャンプー洗浄性を観察した結果を表1及び表2に示す。なお、いずれにおいても染色性及び彩度は良好であった。

(1) 耐変褪色性試験方法：

40℃、75%RHの条件下で60時間保存後、常温で乾燥した後、-5℃保存下の染毛トレスと目視で比較し、以下の基準で判定した。

A：ほとんど変褪色なし

B：やや変褪色あり

C：かなり変褪色あり

(2) 耐シャンプー洗浄性

中性シャンプーによる洗浄を15回繰り返した後、未処理の染毛トレスと目視で比較し、以下の基準で判定した。

A：ほとんど色落ちがない

B：やや色落ちが認められる

C：かなりの色落ちが認められる

顕色物質

P₁：p-フェニレンジアミン

P₂：トルエン-2,5-ジアミン

カップリング物質

- C_1 : 3, 5-ジアミノ-2-メトキシピリジン
 C_2 : 3, 5-ジアミノ-2-メトキシピリジン・2塩酸塩
 C_3 : 2-(3, 5-ジアミノ-2-ピリジルオキシ)エタノール
 C_4 : 2-(3, 5-ジアミノ-2-ピリジルオキシ)エタノール・2塩酸塩
 C_5 : 2, 6-ジアミノピリジン
 C_6 : 3, 5-ジアミノ-2-(2-メトキシエトキシ)ピリジン・2塩酸塩
 C_7 : 3, 5-ジアミノ-2-(2-エトキシエトキシ)ピリジン・2塩酸塩
 C_8 : 3-オキサー5-(3, 5-ジアミノピリジルオキシ)ペンタノール・
 2塩酸塩、
 C_9 : 3, 5-ジアミノ-2-(3, 6-ジオキサヘプチルオキシ)ピリジン
 ・2塩酸塩
 C_{10} : 3, 5-ジアミノ-2-(2-ブトキシエトキシ)ピリジン・2塩酸塩
 C_{11} : 3-(3, 5-ジアミノ-2-ピリジルオキシ)-2-ヒドロキシプロ
 パノール・2塩酸塩
 C_{12} : 3, 6, 9-トリオキサー11-(3, 5-ジアミノ-2-ピリジルオキ
 シ)ウンデカノール・2塩酸塩
 C_{13} : 2, 2-ビスヒドロキシメチル-3-(3, 5-ジアミノ-2-ピリジ
 ルオキシ)プロパノール・2塩酸塩
 C_{14} : m-フェニレンジアミン

【表1】

| 角質纖維染色毛剤組成物 | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| | 本発明品 | | | | | | | | | | | | 比較品 | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 1 | 2 |
| 頭色物質 | P ₁ | P ₁ | P ₁ | P ₁ | P ₁ | P ₁ | P ₁ | P ₁ | P ₁ | P ₁ | P ₁ | P ₁ | P ₁ | P ₁ |
| カップリング物質 | C ₁ | C ₂ | C ₃ | C ₄ | C ₅ | C ₇ | C ₈ | C ₉ | C ₁₀ | C ₁₁ | C ₁₂ | C ₁₃ | C ₅ | C ₁₄ |
| 色調 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 |
| 耐変色性 | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | B | C |
| 耐シャンプー洗浄性 | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | C | C |

【表2】

| 角質纖維染色毛剤組成物 | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| | 本発明品 | | | | | | | | | | | | 比較品 | |
| | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 3 | 4 |
| 顔色物質 | P ₂ | P ₂ | P ₂ | P ₂ | P ₂ | P ₂ | P ₂ | P ₂ | P ₂ | P ₂ | P ₂ | P ₂ | P ₂ | P ₂ |
| カップリング物質 | C ₁ | C ₂ | C ₃ | C ₄ | C ₅ | C ₇ | C ₈ | C ₉ | C ₁₀ | C ₁₁ | C ₁₂ | C ₁₃ | C ₅ | C ₁₄ |
| 色調 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 |
| 耐変褪色性 | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | B | C |
| 耐シャンプー洗浄性 | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | C | C |

第1頁の続き

| | | | | |
|------|----|----|-----------------|--------------|
| ⑫発明者 | 田上 | 英敏 | 東京都墨田区文花2丁目1番3号 | 花王株式会社東京研究所内 |
| ⑬発明者 | 小川 | 真彦 | 東京都墨田区文花2丁目1番3号 | 花王株式会社東京研究所内 |
| ⑭発明者 | 吉原 | 徹 | 東京都墨田区文花2丁目1番3号 | 花王株式会社東京研究所内 |
| ⑮発明者 | 村岡 | 勤 | 東京都墨田区文花2丁目1番3号 | 花王株式会社東京研究所内 |

| | |
|-----------|------------------|
| 【書類名】 | 手続補正書 |
| 【提出日】 | 平成 3年 3月15日 |
| 【あて先】 | 特許庁長官殿 |
| 【事件の表示】 | |
| 【出願番号】 | 平成 2年特許願第412660号 |
| 【発明の名称】 | 角質繊維染色剤組成物 |
| 【補正をする者】 | |
| 【事件との関係】 | 特許出願人 |
| 【識別番号】 | 000000918 |
| 【氏名又は名称】 | 花王株式会社 |
| 【代理人】 | |
| 【識別番号】 | 100068700 |
| 【弁理士】 | |
| 【氏名又は名称】 | 有賀 三幸 |
| 【手続補正 1】 | |
| 【補正対象書類名】 | 明細書 |
| 【補正対象項目名】 | 0 0 1 1 |
| 【補正方法】 | 変更 |
| 【補正の内容】 | 1 |
| 【手続補正 2】 | |
| 【補正対象書類名】 | 明細書 |
| 【補正対象項目名】 | 0 0 2 4 |
| 【補正方法】 | 変更 |
| 【補正の内容】 | 2 |
| 【手続補正 3】 | |
| 【補正対象書類名】 | 明細書 |
| 【補正対象項目名】 | 0 0 2 5 |
| 【補正方法】 | 変更 |
| 【補正の内容】 | 3 |

【手続補正 4】

| | |
|-----------|---------|
| 【補正対象書類名】 | 明細書 |
| 【補正対象項目名】 | 0 0 2 7 |
| 【補正方法】 | 変更 |
| 【補正の内容】 | 5 |
| 【プルーフの要否】 | 要 |

【0011】

また、本発明の染色剤組成物には、所望の色調を得るため必要であれば、公知のカップリング物質、直接性染料等を配合することができる。

【0024】

合成例7

合成例2(1)及び合成例1(2)と同様にして下記の化合物を得た。

(1) 3, 6, 9-トリオキサ-11-(3, 5-ジニトロ-2-ピリジルオキシ)ウンデカノール

収率66%。(メルク社シリカゲル60を用いて、酢酸エチル-ヘキサン(2:1)によりカラム精製)

黄色油状物

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) δ ppm:

2.48-2.64(1H, t(br.)), 3.57-3.78(12H, m), 3.93-3.97(2H, m), 4.78-4.83(2H, m), 9.06(1H, d, $J=2.6\text{Hz}$), 9.26(1H, d, $J=2.6\text{Hz}$)

IR (film) νcm^{-1} : 3468, 2880, 1738, 1610, 1548, 1342

元素分析 ($\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_9\text{N}_3$ として)

計算値: C;43.22%, H;5.30%, N;11.63%

実測値: C;42.73%, H;5.26%, N;11.52%

(2) 3, 6, 9-トリオキサ-11-(3, 5-ジアミノ-2-ピリジルオキシ)ウンデカノール・2塩酸塩

収率41%。(メルク社シリカゲル60を用いて、酢酸エチル-メタノール(10:1)によりカラム精製)

融点 135.3 ~ 135.7 °C (分解)

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ ppm:

3.38-3.61(12H, m), 3.77(2H, t, $J=4.9\text{Hz}$), 4.40(2H, t, $J=4.8\text{Hz}$), 7.01(1H, d, $J=2.4\text{Hz}$), 7.43(1H, d, $J=2.4\text{Hz}$)

IR (KBr) νcm^{-1} : 3448, 3364, 3168, 2820, 1576

元素分析 ($\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}_3\text{Cl}_2$ として)

計算値: C;41.72%, H;6.73%, N;11.22%, Cl;18.95%

実測値: C;41.40%, H;6.62%, N;11.12%, Cl;18.84%

【0025】

合成例8

合成例2(1)及び合成例1(2)と同様にして下記の化合物を得た。

(1) 2, 2-ビスヒドロキシメチル-3-(3, 5-ジニトロ-2-ピリジルオキシ)プロパノール

窒素雰囲気下、ジメチルホルムアミド(モレキュラーシーブス4Aにより予備乾燥したもの)200mlに水素化ナトリウム0.6g(60% in oil, 14.7mmol)を分散させた。メカニカルスターラーで攪拌しながらペンタエリスリトール2gを少しずつ加えた後、30分間攪拌を続けた。2-クロロ-3, 5-ジニトロピリジン2g(9.8mmol)を少しずつ加えた後、室温で30分間、その後80℃で2時間反応させた。

室温に放冷後、ジメチルホルムアミドを減圧留去(真空ポンプ減圧下80℃)し、飽和塩化アンモニウム水溶液6mlを加えた。酢酸エチルで抽出、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、カラムクロマト(メルク社シリカゲル60、溶出溶媒酢酸エチル-ヘキサン(1:1)~酢酸エチル)で精製して、標題化合物の橙色オイル1.2g(4.0mmol)を得た。収率39%。

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ ppm:

3.48(6H, d, $J=5.2\text{Hz}$), 4.48(3H, s and 2H, t, $J=5.2\text{Hz}$), 9.12(1H, d, $J=2.5\text{Hz}$), 9.36(1H, d, $J=2.5\text{Hz}$)

IR (film) νcm^{-1} : 3400, 1614, 1540, 1344

元素分析 ($\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_8$ として)

計算値: C;39.61%, H;4.32%, N;13.86%

実測値: C;39.42%, H;4.46%, N;13.35%

(2) 2, 2-ビスヒドロキシメチル-3-(3, 5-ジアミノ-2-ピリジルオキシ)プロパノール・2塩酸塩

収率49%。(メルク社シリカゲル60を用いて、酢酸エチル-メタノール(4:1)によりカラム精製)

融点 175.1~178.0℃(分解)

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ ppm:

3.48(6H, s), 4.13(2H, s), 4.4-5.5(6H, s(br.)), 6.93(1H, d, J=2.3Hz),
7.38(1H, d, J=2.3Hz)

I R (K B r) ν cm⁻¹ : 3408, 3288, 3172, 2888, 1596, 1580, 1290, 1008,
990

元素分析 (C₁₀H₁₉N₃ O₄ Cl₂ として)

計算値 : C;37.99%, H;6.06%, N;13.29%, Cl;22.43%

実測値 : C;38.00%, H;6.10%, N;12.94%, Cl;19.65%

【0027】

本発明染色剤組成物100gに対し、等重量の6%過酸化水素水溶液を加えて染色液を調製した。この染色液を白髪混じりの人毛に塗布し、30℃で30分間放置した。次いで毛髪を通常のシャンプーで洗浄し、乾燥した。得られた染色毛の色調、耐変褪色性及び耐シャンプー洗浄性を観察した結果を表1及び表2に示す。なお、いずれにおいても染色性及び彩度は良好であった。

(1) 耐変褪色性試験方法：

40℃、75%RHの条件下で60時間保存後、常温で乾燥した後、-5℃保存下の染毛トレスと目視で比較し、以下の基準で判定した。

A：ほとんど変褪色なし

B：やや変褪色あり

C：かなり変褪色あり

(2) 耐シャンプー洗浄性

中性シャンプーによる洗浄を15回繰り返した後、未処理の染毛トレスと目視で比較し、以下の基準で判定した。

A：ほとんど色落ちがない

B：やや色落ちが認められる

C：かなりの色落ちが認められる

顕色物質

P₁：p-フェニレンジアミンP₂：トルエン-2, 5-ジアミン

カップリング物質

C₁：3, 5-ジアミノ-2-メトキシピリジンC₂：3, 5-ジアミノ-2-メトキシピリジン・2塩酸塩C₃：2-(3, 5-ジアミノ-2-ピリジルオキシ)エタノールC₄：2-(3, 5-ジアミノ-2-ピリジルオキシ)エタノール・2塩酸塩C₅：2, 6-ジアミノピリジンC₆：3, 5-ジアミノ-2-(2-メトキシエトキシ)ピリジン・2塩酸塩C₇：3, 5-ジアミノ-2-(2-エトキシエトキシ)ピリジン・2塩酸塩

C₈ : 3-オキサー5-(3, 5-ジアミノ-2-ピリジルオキシ) ペンタノール・2塩酸塩、

C₉ : 3, 5-ジアミノ-2-(3, 6-ジオキサヘプチルオキシ) ピリジン・2塩酸塩

C₁₀ : 3, 5-ジアミノ-2-(2-ブトキシエトキシ) ピリジン・2塩酸塩

C₁₁ : 3-(3, 5-ジアミノ-2-ピリジルオキシ)-2-ヒドロキシプロパノール・2塩酸塩

C₁₂ : 3, 6, 9-トリオキサー11-(3, 5-ジアミノ-2-ピリジルオキシ) ウンデカノール・2塩酸塩

C₁₃ : 2, 2-ビスヒドロキシメチル-3-(3, 5-ジアミノ-2-ピリジルオキシ) プロパノール・2塩酸塩

C₁₄ : m-フェニレンジアミン

【表 1】

[illegible]

【表 2】

| 角質纖維染色毛剤組成物 | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|--|
| 本 発 明 品 | | | | | | | | | | | | | | 比較品 | |
| | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 3 | 4 | |
| 顔色物質 | P ₂ | P ₂ | P ₂ | P ₂ | P ₂ | P ₂ | P ₂ | P ₂ | P ₂ | P ₂ | P ₂ | P ₂ | P ₂ | P ₂ | |
| カップリング物質 | C ₁ | C ₂ | C ₃ | C ₄ | C ₆ | C ₇ | C ₈ | C ₉ | C ₁₀ | C ₁₁ | C ₁₂ | C ₁₃ | C ₅ | C ₁₄ | |
| 色 調 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 | 青色 | |
| 耐変褪色性 | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | B | C | |
| 耐シャンプー洗浄性 | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | C | C | |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.